

CURABLE COMPOSITION

Patent Number: JP8041353

Publication date: 1996-02-13

Inventor(s): HAGIWARA KAZUO; others: 01

Applicant(s): KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD

Requested Patent: ☐ JP8041353

Application Number: JP19940180176 19940801

Priority Number(s):

IPC Classification: C08L101/00; C07F7/10; C07F7/18; C08K5/54; C08L83/10

EC Classification:

Equivalents:

Abstract

PURPOSE:To improve the tensile properties (increase the elongation) and residual tack (decrease the tack) of a curable compsn. while retaining a suitable curing rate.

CONSTITUTION:This compsn. contains a satd. hydrocarbon polymer having a hydroxyl or hydrolyzable group bonded to a silicon atom and at least one silicon group capable of cross-linking by forming a siloxane bond, a silicon compd. having a group represented by the formula: (R)₃Si (wherein each R is independently H or an optionally substd. monovalent hydrocarbon group) and capable of generating (R)₃SiOH by hydrolysis, and a cure catalyst.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

7411-7° V

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-41353

(43) 公開日 平成8年(1996)2月13日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 101/00	L T B			
C 0 7 F 7/10	F			
	G			
	U			
	M			

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平6-180176	(71) 出願人	000000941 鐘淵化学工業株式会社 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
(22) 出願日	平成6年(1994)8月1日	(72) 発明者	萩原 一男 兵庫県神戸市長田区大塚町1-7-18
		(72) 発明者	野田 浩二 兵庫県神戸市垂水区小東山6-11-21
		(74) 代理人	弁理士 鈴江 武彦

(54) 【発明の名称】 硬化性組成物

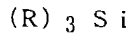
(57) 【要約】

【構成】 (A) 珪素原子に結合した水酸基または加水分解基を有し、シロキサン結合を形成することにより架橋し得る珪素含有基を少なくとも1個有する飽和炭化水素系重合体、(B) 式: $(R)_3 Si$ (Rは同一又は異なる、置換又は非置換の1価の炭化水素基又は水素原子) で表される基を含有し、加水分解により $(R)_3 SiOH$ を生成するシリコン化合物及び (C) 硬化触媒を含有する硬化性組成物。

【効果】 適当な硬化速度を維持し、引張り物性の改善 (高伸び化) 及び残留タックの改善 (低粘着性) が達成される。弾性シーラントとして特に有用、建造物、船舶、自動車、道路などの密封剤として有用。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 珪素原子に結合した水酸基または加水分解基を有し、シロキサン結合を形成することにより架橋し得る珪素含有基を少なくとも1個有する飽和炭化水素系重合体、(B) 式：



(式中、Rは、同じであっても異なってもよく、置換又は非置換の1価の炭化水素基又は水素原子を表す。) で表される基を含有し、加水分解により $(R)_3SiOH$ を生成するシリコン化合物、及び (C) 硬化触媒、を含有することを特徴とする硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、適当な硬化速度を維持しながら、伸びに優れ、かつ粘着性が残存しない硬化物を与える新規硬化性組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来より、珪素原子に結合した水酸基または加水分解基を有し、シロキサン結合を形成することにより架橋し得る珪素含有基 (以下、反応性珪素基という。) を含有する飽和炭化水素系重合体は液状の重合体になり得るので、湿分等により室温で硬化してゴム状硬化物を生じることで知られている。このため、建築物の弾性シーラント等に用いられている。これらは、硬化時、適度な硬化速度を有することが望ましく、またゴム状硬化物は、表面の非粘着性と、引張り物性としての大きい伸び特性と、柔軟性に富むゴム弾性を有することが望ましい。

【0003】 しかしながら、上記有機重合体は、硬化時において適度な硬化速度を有しているが、硬化物の伸びや表面の残留タック (粘着性) の点に関しては、配合組成及び使用条件によっては充分でない場合があるため、用途によってはその使用が制限されるという問題があった。

【0004】 しかしながら、本発明者らは、上記のごとき従来の硬化性組成物が有する問題を解消するため、鋭意検討の結果、新たに硬化物の伸びや表面の残留タック (粘着性) の改善を示す特定のシリコン化合物を見出し、本発明をなすに至った。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、適当な硬化速度を維持しながら、伸びに優れ、かつ粘着性が残存しない硬化物を与える新規な硬化性組成物を提供することにある。

【0006】

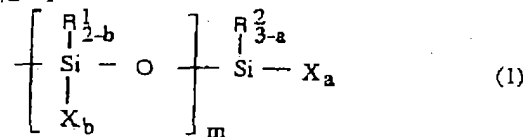
【課題を解決するための手段】 本発明の上記目的は、以下に説明する手段によって達成することができた。すなわち、(A) 珪素原子に結合した水酸基または加水分解基を有し、シロキサン結合を形成することにより架橋し得る珪素含有基を少なくとも1個有する飽和炭化水素系

重合体、(B) 式： $(R)_3Si$ (式中、Rは、同じであっても異なってもよく、置換又は非置換の1価の炭化水素基又は水素原子を表す。) で表される基を含有し、加水分解により $(R)_3SiOH$ を生成するシリコン化合物、及び (C) 硬化触媒、を含有する硬化性組成物によってである。

【0007】 以下、本発明を詳細に説明する。本発明においては、珪素原子に結合した水酸基または加水分解基を有し、シロキサン結合を形成することにより架橋し得る珪素含有基、すなわち反応性珪素基を少なくとも1個有する飽和炭化水素系重合体 (以下、飽和炭化水素系重合体 (A) という。) が使用される。本発明において用いられる上記反応性珪素基は良く知られた官能基であり、その代表例としては、一般式 (I)：

【0008】

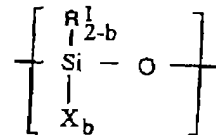
【化1】



(式中、 R^1 および R^2 は、いずれも炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基、又は $(R')_3SiO-(R')$ は、炭素数1~20の1価の炭化水素基であり、3個の R' は同じであっても異なってもよい。) で示されるトリオルガノシロキシ基を表し、 R^1 及び R^2 が2個以上存在するとき、同一であっても異なってもよい。 X は水酸基又は加水分解性基を表し、2個以上存在するとき、同じであっても異なってもよい。 a は0、1、2又は3であり、 b は0、1又は2であるが、 $a+mb \geq 1$ である。また、 m 個の

【0009】

【化2】



における b は同一である必要はない。 m は0又は1~19の整数である。) で表される基を挙げることができる。

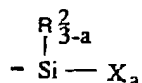
【0010】 一般式 (I) における加水分解性基としては、特に限定されるものではなく、従来既知の加水分解性基でよいが、具体例としては、例えば、水素原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基等が挙げられる。これらのうち、加水分解性が温和で、取扱い易いという点から、アルコキシ基が特に好ましい。

【0011】この加水分解性基や水酸基は1個の珪素原子に1～3個の範囲で結合することができ、(a+m+b)は1～5の範囲であることが好ましい。加水分解性基や水酸基が反応性珪素基中に2個以上結合する場合には、それらは同じであっても、異なっているもよい。

【0012】この反応性珪素基を形成する珪素原子は1個でもよく、2個以上であってもよいが、シロキサン結合等により連結された珪素原子の場合には、20個のものまでであるのが好ましい。特に、式：

【0013】

【化3】



(式中、 R^2 、X及びaは前記と同じである。)で表される反応性珪素基が入手容易であるので好ましい。

【0014】反応性珪素基は、飽和炭化水素系重合体の1分子中に少なくとも1個、好ましくは1.1～5個存在する。分子中に含まれる反応性珪素基の数が1個未満になると、硬化性が不十分になり、良好なゴム弾性挙動を発現し難くなる。

【0015】反応性珪素基は、飽和炭化水素系重合体分子鎖の末端に存在していてもよく、内部に存在していてもよく、両方に存在していてもよい。特に反応性珪素基が分子鎖末端に存在する場合には、最終的に形成される硬化物に含まれる飽和炭化水素系重合体成分の有効網目鎖量が多くなるため、高強度で高伸びのゴム状硬化物が得られ易くなる等の点から好ましい。また、これら反応性珪素基を有する飽和炭化水素系重合体は単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。

【0016】本発明において用いられる飽和炭化水素系重合体は、芳香族環以外の炭素-炭素不飽和結合を実質的に含有しない重合体を意味する概念であり、本発明に用いる反応性珪素基を有する飽和炭化水素系重合体の骨格となる重合体は、次の方法によって得ることができるものである。

【0017】(1) エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブチレン等の炭素数が1～6のオレフィン系化合物を主単量体として重合させる方法。

(2) ブタジエン、イソプレン等のジエン系化合物を単独重合させるか、上記オレフィン化合物とジエン系化合物とを共重合させた後、水素添加する方法。

【0018】これらの重合体のうち、末端に官能基を導入し易い、分子量を制御し易い、末端官能基の数を多くすることができる等の点から、イソブチレン系重合体や水添ポリブタジエン系重合体であるのが好ましい。

【0019】このイソブチレン系重合体は、単量体単位の全てがイソブチレン単位で形成されていてもよく、イソブチレンと共重合性を有する単量体単位をイソブチレン系重合体中の好ましくは50% (重量%、以下同様)

以下、更に好ましくは30%以下、特に好ましくは10%以下の範囲で含有していてもよい。

【0020】このような単量体成分としては、例えば、炭素数4～12のオレフィン、ビニルエーテル、芳香族ビニル化合物、ビニルシラン類、アリルシラン類等が挙げられる。このような共重合体成分の具体例としては、例えば、1-ブテン、2-ブテン、2-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、ヘキセン、ビニルシクロヘキサン、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、スチレン、 α -メチルスチレン、ジメチルスチレン、モノクロロスチレン、ジクロロスチレン、 β -ピネン、インデン、ビニルトリクロロシラン、ビニルメチルジクロロシラン、ビニルジメチルクロロシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、ビニルトリメチルシラン、ジビニルジクロロシラン、ジビニルジメトキシシラン、ジビニルジメチルシラン、1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、トリビニルメチルシラン、テトラビニルシラン、アリルトリクロロシラン、アリルメチルジクロロシラン、アリルジメチルクロロシラン、アリルジメチルメトキシシラン、アリルトリメチルシラン、ジアリルジクロロシラン、ジアリルジメトキシシラン、ジアリルジメチルシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン等が挙げられる。

【0021】これらのイソブチレンと共重合性の単量体としてビニルシラン類やアリルシラン類を使用すると重合体の珪素含有量が増大し、シランカップリング剤として作用し得る基が多くなって、得られる組成物の接着性が向上する。

【0022】更に、水添ポリブタジエン系重合体や他の飽和炭化水素系重合体においても、イソブチレン系重合体の場合と同様に、主成分となる単量体単位の他に他の単量体単位を含有させてもよい。

【0023】また、本発明に用いる飽和炭化水素系重合体には、本発明の目的が達成される範囲でブタジエン、イソプレン等のポリエン化合物のような重合後に2重結合の残る単量体単位を少量、好ましくは10%以下、更には5%以下、特に1%以下の範囲で含有させてもよい。

【0024】この飽和炭化水素系重合体(A)、特にイソブチレン系重合体や水添ポリブタジエン系重合体の数平均分子量は、500～100,000程度であるのが好ましく、特に1,000～30,000程度の液状乃至流動性を有するものが取扱い易い等の点から好ましい。更に、分子量分布(M_w/M_n)に関しては、同一分子量における粘度が低くなるという点で M_w/M_n が狭いほど好ましい。

【0025】反応性珪素基を有する飽和炭化水素系重合体の製造方法について、特にイソブチレン系重合体及び

水添ポリブタジエン系重合体の場合を例として説明する。上記の反応性珪素基を有するイソブチレン系重合体のうち、分子末端に反応性珪素基を有するイソブチレン系重合体は、イニフター法と呼ばれる重合法（イニフターと呼ばれる開始剤と連鎖移動剤を兼用する特定の化合物を用いるカチオン重合法）で得られた末端官能型、好ましくは全末端官能型イソブチレン系重合体を用いて製造することができる。このような製造法は、特開昭63-6003号、同63-6041号、同63-254149号、同64-22904号、同64-38407号の各明細書等に記載されている。

【0026】また、分子内部に反応性珪素基を有するイソブチレン系重合体は、イソブチレンを主体とする単量体中に、反応性珪素基を有するビニルシラン類やアリルシラン類を添加し、共重合させることによって製造される。

【0027】更に、分子末端に反応性珪素基を有するイソブチレン系重合体を製造する際の重合に当たって、主成分であるイソブチレン単量体以外に反応性珪素基を有



（式中、Yは塩素原子、フッ素原子等のハロゲン原子であり、 R^3 は、 $-\text{R}^4 -$ 、 $-\text{R}^4 - \text{OC}(=\text{O}) -$ 、 $-\text{R}^4 - \text{C}(=\text{O}) -$ （ R^4 は炭素数1～20の2価の炭化水素基で、好ましい具体例としてはアルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、アラルキレン基が挙げられる）で示される2価の有機基で、 $-\text{CH}_2 -$ 及び $\text{R}'' - \text{Ph} - \text{CH}_2 -$ （ R'' は炭素数1～10の炭化水素基、Phはp-フェニレン基である。）から選ばれる2価の基が特に好ましい。）で示される有機ハロゲン化合物を反応させることにより、末端オレフィン基を有する水添ポリブタジエン系重合体（以下、末端オレフィン水添ポリブタジエン系重合体ともいう）を製造することができる。

【0030】末端ヒドロキシ水添ポリブタジエン系重合体の末端水酸基をオキシメタル基にする方法としては、Na、Kのようなアルカリ金属；NaHのような金属水素化物； NaOCH_3 のような金属アルコキシド；NaOH、KOHのような苛性アルカリ等と反応させる方法を挙げることができる。

【0031】上記の方法においては、出発原料として用いた末端ヒドロキシ水添ポリブタジエン系重合体とほぼ同じ分子量を持つ末端オレフィン水添ポリブタジエン系重合体を得られるが、より高分子量の重合体を得るためには、一般式（2）の有機ハロゲン化合物を反応させる前に、塩化メチレン、ビス（クロロメチル）ベンゼン、ビス（クロロメチル）エーテル等の1分子中にハロゲン原子を2個以上含む多価有機ハロゲン化合物と反応させて分子量を増大させた後、一般式（2）で示される有機ハロゲン化合物と反応させると、より高分子量で、末端にオレフィン基を有する水添ポリブタジエン系重合体を

するビニルシラン類やアリルシラン類等を共重合させた後、末端に反応性珪素基を導入することによって、末端及び分子鎖内部に反応性珪素基を有するイソブチレン系重合体を製造することができる。

【0028】この反応性珪素基を有するビニルシラン類やアリルシラン類等の具体例としては、例えば、ビニルトリクロロシラン、ビニルメチルジクロロシラン、ビニルジメチルクロロシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、ジビニルジクロロシラン、ジビニルジメトキシシラン、アリルトリクロロシラン、アリルメチルジクロロシラン、アリルジメチルクロロシラン、アリルジメチルメトキシシラン、ジアリルジクロロシラン、ジアリルジメトキシシラン、γ-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン等が挙げられる。

【0029】水添ポリブタジエン系重合体の製造法については、例えば、まず、末端ヒドロキシ水添ポリブタジエン系重合体の水酸基を $-\text{ONa}$ 、 $-\text{OK}$ 等のオキシメタル基にした後、一般式（2）：

（2）

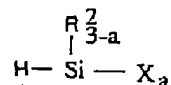
得ることができる。

【0032】上記一般式（2）で示される有機ハロゲン化合物の具体例としては、アリルクロライド、アリルブロマイド、ビニル（クロロメチル）ベンゼン、アリル（クロロメチル）ベンゼン、アリル（プロモメチル）ベンゼン、アリル（クロロメチル）エーテル、アリル（クロロメトキシ）ベンゼン、1-ブテニル（クロロメチル）エーテル、1-ヘキセニル（クロロメトキシ）ベンゼン、アリルオキシ（クロロメチル）ベンゼン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらのうち、安価でかつ容易に反応することからアリルクロライドが好ましい。

【0033】末端オレフィン水添ポリブタジエン系重合体への反応性珪素基の導入は、分子鎖末端に反応性珪素基を有するイソブチレン系重合体の場合と同様に、例えば、一般式（1）で表わされる基に水素原子が結合したヒドロシラン化合物、好ましくは、一般式：

【0034】

【化4】

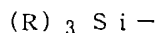


（式中、 R^2 、X及びaは上記に同じである。）で示される化合物を白金系触媒を用いて付加反応させることにより製造することができる。

【0035】この一般式（1）で表される基に水素原子が結合したヒドロシラン化合物の具体例としては、例えば、トリクロロシラン、メチルジクロロシラン、ジメチルクロロシラン、フェニルジクロロシラン等のハロゲン化シラン類；トリメトキシシラン、下リエトキシシラ

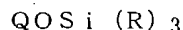
ン、メチルジエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、フェニルジメトキシシラン等のアルコキシシラン類；メチルジアセトキシシラン、フェニルジアセトキシシラン等のアシロキシシラン類；ビス（ジメチルケトキシメート）メチルシラン、ビス（シクロヘキシルケトキシメート）メチルシラン等のケトキシメートシラン類等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらのうち、特にハロゲン化シラン類、アルコキシシラン類が好ましい。

【0036】本発明の（B）成分として用いるシリコン化合物としては、式：

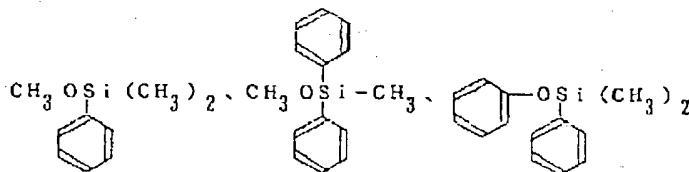
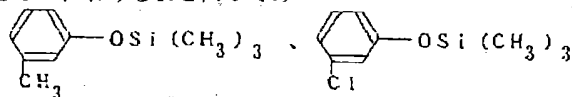


（式中、Rは、同じであっても異なってもよく、置換又は非置換の1価の炭化水素基又は水素原子を表す。）で表される基を含有し、加水分解により $(R)_3SiOH$ を生成するシリコン化合物である。

【0037】その中でも、式：

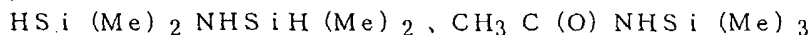


（式中、Rは式： $(R)_3Si-$ におけるRと同じであ



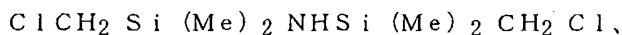
などが挙げられる。但し、Phはフェニル基を表す。

【0040】式： $ZNHSi(R)_3$ で表される化合物



（テトラメチルジシラザン）

（N-トリメチルシリルアセトアミド）



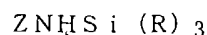
（ビス（クロルメチル）テトラメチルジシラザン）



（ヘキサメチルジシラザン）

などが挙げられる。その他、上記の式： $QOSi(R)_3$ や式： $ZNHSi(R)_3$ で表される化合物には属さないが、以下に例示する化合物が使用し得る。

り、Qは炭素数1～20の置換又は非置換の1価の炭化水素基を表す。）あるいは、式：



（式中、Rは式： $(R)_3Si-$ におけるRと同じであり、Zは炭素数1～20の置換又は非置換の1価の有機基を表す。）で表されるシリコン化合物を用いることが好ましい。

【0038】以下に具体的に示すが、（B）成分としてのシリコン化合物はこれらによって限定されるものではない。式： $QOSi(R)_3$ で表される化合物としては、Rがメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基、フェニル基等のアリール基、又はこれらの置換された基が挙げられ、例えば、 $CH_3OSi(CH_3)_3$ 、 $CH_3CH_2OSi(CH_3)_3$ 、 $CH_3CH(CH_3)OSi(CH_3)_3$ 、 $CH_3CH(Cl)OSi(CH_3)_3$ 、 $Ph-OSi(CH_3)_3$ 、

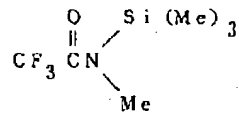
【0039】

【化5】

としては、例えば、

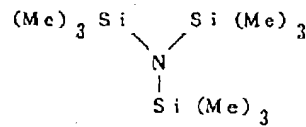
【0041】

【化6】

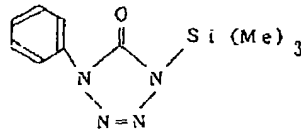


(N-メチル-N-トリメチルシリル

トリフルオロアセトアミド)、



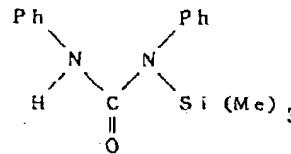
(ノナメチルトリシラザン)



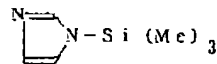
(1-フェニル-4-トリメチルシリル

5-テトラゾリノン)、(トリメチルシリル-N, N-

ジフェニル尿素)、

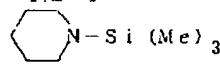


【0042】

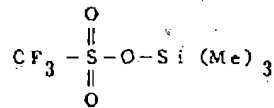


(N-トリメチルシリルイミダゾール)、

【化7】

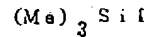


(N-トリメチルシリルピペリジン)、

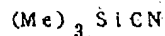


(トリメチルシリル

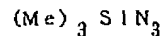
トリフルオロオメチルスルホネート)、



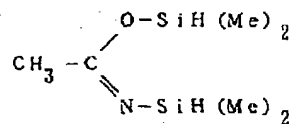
(トリメチルヨードシラン)、



(トリメチルシリルニトリル)、

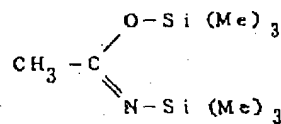


(トリメチルシリルアジド)、



(ビス(ジメチルシリル)

アセトアミド)、

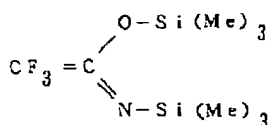


(ビス(トリメチルシリル)

アセトアミド)、

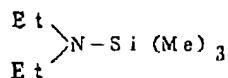
【0043】

【化8】

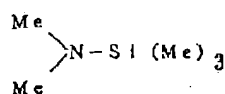
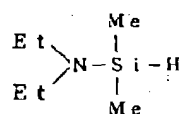


(ビス(トリメチルシリル)

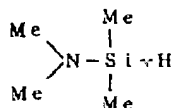
トリフルオロアセトアミド)、



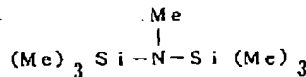
(N, N-ジエチルアミノトリメチルシラン)、

(N, N-ジメチル
アミノトリメチルシラン)、

(ジメチルシリルジエチルアミン)、



(ジメチルシリルジメチルアミン)、



(ヘプタメチルジシラゼン)、

【0044】上記シリコン化合物(B)の中では、好ましくは以下のものが使用し得る。

$\text{Ph-OSi(CH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3\text{OSi(CH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OSi(CH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3\text{CH(C}_6\text{H}_5)\text{OSi(CH}_3)_3$

特に、ヘキサメチルジシラゼンの使用は、入手の容易なこと及び合成が簡単なことから望ましい。

【0045】上記シリコン化合物(B)成分の使用量は、特に限定されるものではなく、硬化物の期待特性にあわせてその使用量を自由に変えればよいが、通常は、

(A)成分の飽和炭化水素系重合体100部(重量部、以下同様。)に対して0.1~10部、好ましくは0.5~5部である。0.1部未満では効果が小さく、また10部を超した使用は、高価であるシリコン化合物の使用によるコストと性能のバランスに点で好ましくない。

【0046】本発明の重合体(A)成分とシリコン化合物(B)成分とを混合する方法については、大きく分けて次の3つの方法が挙げられる。一番目の方法は、シリコン化合物(B)成分を重合体(A)成分に単に添加する方法である。シリコン化合物(B)成分の性状に応じて、加熱攪拌条件などを調整し、均一に分散、溶解させればよい。この場合、完全に均一にする必要はなく、不透明な状態であっても、分散していれば、充分目的は達せられる。また必要に応じて、分散性改良剤、例えば界面活性剤などを併用してもよい。

【0047】二番目の方法としては、最終製品を使用す

る際に、該化合物を所定添加量混合する方法である。例えば、2成分型のシーリング材として使用するような場合、基剤と硬化剤の他に第3成分として該化合物を混合して使用することができる。

【0048】三番目の方法は、該化合物を予め有機重合体(A)と反応させてしまう方法であり、この方法においては、必要に応じて、錫系、チタン酸エステル系、酸性又は塩基性触媒を併用し、必要量の水を添加し、減圧下、加熱脱揮することにより目的が達せられる。

【0049】本発明の(C)成分として用いる硬化触媒は、特に限定されないが、通常使用される硬化触媒が用いられる。このような硬化触媒の具体例としては、例えば、テトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネート等のチタン酸エステル類；ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫マレエート、ジブチル錫ジアセテート、オクチル酸錫、ナフテン酸錫等の錫カルボン酸塩類；ジブチルスズオキサイドとフタル酸エステルとの反応物；ジブチルスズジアセチルアセトナート；アルミニウムトリシアセチルアセトナート、アルミニウムトリシアセチルアセテート、ジイソプロピルアルミニウムエチルアセチルアセテートなどの有機アルミニウム化合物類；ジルコニウムテトラアセチルアセトナート、チタンテトラアセチルアセトナートなどのキレート化合物類；オクチル酸鉛；ブチルアミン、オクチルアミン、ラウリルアミン、ジブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエチレントリアミ

ン、トリエチレンテトラミン、オレイルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、キシリレンジアミン、トリエチレンジアミン、グアニジン、ジフェニルグアニジン、2, 4, 6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、モルホリン、N-メチルモルホリン、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデセン-7 (DBU) 等のアミン系化合物或いはこれらアミン系化合物のカルボン酸などの塩；過剰のポリアミンと多塩基酸とから得られる低分子量ポリアミド樹脂；過剰のポリアミンとエポキシ化合物との反応生成物；γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(β-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン等のアミノ基を有するシランカップリング剤；等のシラノール縮合触媒、さらには他の酸性触媒、塩基性触媒などの公知のシラノール縮合触媒等が挙げられる。これらの触媒は、単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。

【0050】これらの硬化触媒(C)成分の使用量は、反応性珪素基含有飽和炭化水素系重合体(A)100部に対して0.1~20部程度が好ましく、1~10部程度が更に好ましい。反応性珪素基含有飽和炭化水素系重合体(A)に対して硬化触媒の使用量が少なすぎると、硬化速度が遅くなることがあり、また硬化反応が十分に進行し難くなる場合がある。一方、反応性珪素基含有飽和炭化水素系重合体(A)に対して硬化触媒の使用量が多すぎると、硬化時に局部的な発熱や発泡が生じ、良好な硬化物が得られ難くなるので好ましくない。

【0051】本発明の硬化性組成物を使用するに際しては、更に、必要に応じて、充填剤、可塑剤、接着性改良剤、物性調整剤、保存安定性改良剤、老化防止剤、紫外線吸収剤、金属不活性剤、オゾン劣化防止剤、光安定剤、アミン系ラジカル連鎖禁止剤、燐系過酸化分解剤、滑剤、顔料、発泡剤などの各種添加剤を適宜添加することが可能である。

【0052】本発明の硬化性組成物の調製法には特に制限はなく、例えば、上記各成分を配合し、ミキサーやローラーやニーダーなどを用いて常温または加熱下で混練したり、適した溶剤を少量使用して成分を溶解させて、混合したりするなど、通常の方法を採用することができる。また、これら成分を適当に組み合わせることにより、主に2液型の配合物を製造したりして使用することができる。

【0053】本発明の硬化性組成物は大気中に曝露されると水分の作用により、三次元的に網状組織を形成し、ゴム状弾性を有する固体へと硬化する。このようにして

得られた本発明の硬化性組成物は、弾性シーラントとして特に有用であり、建造物、船舶、自動車、道路などの密封剤として使用し得る。更に、単独あるいはプライマーの助けをかりて、ガラス、磁器、木材、金属、樹脂成形物など広範囲の基質に密着し得るので、種々のタイプの密封組成物及び接着組成物としても使用可能である。更に、粘着剤、塗料、塗膜防水剤、食品包装材料、注型ゴム材料、型取り用材料、発泡材料としても有用である。

【0054】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

製造例1

飽和炭化水素系重合体(A)の製造

攪拌装置、窒素ラインを装備した4つ口フラスコの中に、乾燥した塩化メチレン560mL、n-ヘキサン1160mL、α-メチルピリジン940mg、p-ジクミルクロリド22gを秤量し、均一混合溶液とした後に、-70℃まで冷却し、減圧下、イソブチレンモノマー570mLをモレクラシーブス管を通して仕込んだ。

【0055】-70℃まで冷却した上記反応溶液中に、攪拌下、予め冷却した重合触媒溶液(四塩化チタン14mL/塩化メチレン80mL)を一気に加えて、重合を開始した。一旦、-54℃まで昇温した後、約17分で-70℃まで降温した。重合開始後、約20分後、1, 9-デカジエン132gを添加し、更に-70℃で4時間、攪拌を継続した。

【0056】黄濁色の反応溶液を、3Lの温水(約45℃)の中に入れ、約2時間攪拌し、有機層を分離し、純水による水洗を3回繰返した。こうして得られた無色透明の有機層を減圧濃縮し、両末端にビニル基を有するイソブチレンオリゴマー約400gを得た。

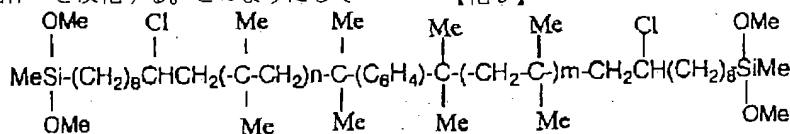
【0057】次いで、こうして得られたビニル基含有イソブチレンオリゴマー400gを、n-ヘプタン200mLに溶解し、約70℃まで昇温した後、メチルジメトキシシラン1.5[eq/ビニル基]、白金(ビニルシロキサン)錯体 1×10^{-4} [eq/ビニル基]を添加し、ヒドロシリル化反応を行った。FT-IRにより反応追跡を行い、約4時間で 1640cm^{-1} のオレフィン吸収が消失した。

【0058】反応溶液を減圧濃縮することにより、目的とする両末端に反応性珪素基を有するイソブチレンオリゴマーが得られた。

【構造式】

【0059】

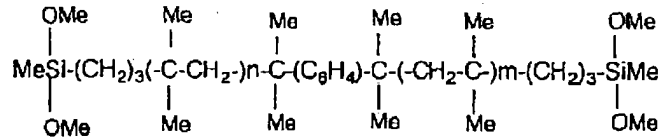
【化9】



製造例 2

飽和炭化水素系重合体 (A) の製造

製造例 1 において、1, 9-デカジエンの代りにアリルメチルシラン 2.4 g を使用する以外は、製造例 1 と同様にして、製造中間体の構造が一部異なるイソブチレンオリ



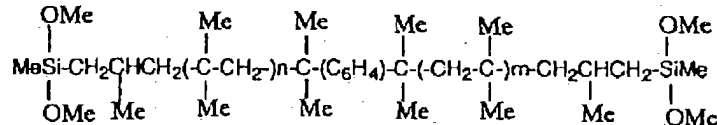
製造例 3

飽和炭化水素系重合体 (A) の製造

攪拌装置、窒素ラインを装備した 4 つ口フラスコの中に、乾燥した塩化メチレン 560 mL、n-ヘキサン 1160 mL、 α -メチルピリジン 940 mg、p-ジクミルクロリド 22 g を秤量し、均一混合溶液とした後に、 -70°C まで冷却し、減圧下、イソブチレンモノマー 570 mL をモレクラーシーブス管を通して仕込んだ。

【0061】 -70°C まで冷却した上記反応溶液中に、攪拌下、予め冷却した重合触媒溶液（四塩化チタン 14 mL/塩化メチレン 80 mL）を一気に加えて、重合を開始した。一旦、 -54°C まで昇温した後、約 1.7 分で -70°C まで降温した。重合開始後、約 60 分間、攪拌を継続した。黄濁色の反応溶液を、3 L の温水（約 45°C ）の中に入れ、約 2 時間攪拌し、有機層を分離し、純水による水洗を 3 回繰返した。こうして得られた無色透明の有機層を減圧濃縮し、両末端に第 3 級クロル基を有するイソブチレンオリゴマー約 400 g を得た。

【0062】更に、このイソブチレンオリゴマーを、減



実施例 1~3

飽和炭化水素系重合体 (A) 成分として製造例 1~3 で得られた各種ポリマー 100 部に対して、ヘキサメチルジシラザン 3 部、膠質炭酸カルシウム（白石工業（株）製、商品名ビスコライト-R）120 部、可塑剤としてジオクチルフタレート 90 部、老化防止剤 2 部、二酸化チタン（石原産業（株）製、商品名 R-820）4 部、架橋剤として硫酸水素ナトリウム 5 部を添加し、三本ペイントロールでよく混練した後、オクチル三錫 3 部、ラウリルアミン 0.5 部を添加し、均一に混練して、硬化性組成物を得た。

比較例 1~3

ヘキサメチルジシラザンを添加しない以外は、上記実施例 1~3 と同様にして、硬化性組成物を得た。

【0065】実施例 1~3 及び比較例 1~3 で得られた各種組成物について、下記に示す物性におけるその性能を評価した。

リゴマーを得た。

【構造式】

【0060】

【化 10】

圧下、 170°C での加熱を 2 時間継続することにより、熱的脱塩酸反応を行い、両末端にイソプロペニル基を有するイソブチレンオリゴマーを得た。

【0063】次いで、こうして得られたイソプロペニル基含有イソブチレンオリゴマー 400 g を、n-ヘプタン 200 mL に溶解し、加圧容器中、約 100°C まで昇温した後、メチルジクロルシラン 1.5 [eq/ビニル基]、白金（ビニルシロキサン錯体 1×10^{-4} [eq/ビニル基]）を添加し、ヒドロシリル化反応を行った。FT-IR により反応追跡を行い、約 10 時間で 1640 cm^{-1} のオレフィン吸収が消失した。反応溶液を 60°C まで冷却した後、過剰量 [メチルジクロルシラン] のメタノールを添加し、約 4 時間攪拌を行い、メトキシ化を完了させた。反応溶液を減圧濃縮することにより、目的とする両末端に反応性珪素基を有するイソブチレンオリゴマーが得られた。

【構造式】

【0064】

【化 11】

引張り物性

JIS A5758 に準拠して、引張接着性試験を行い、50%伸張時の引張応力 (M50) 及び破断時伸び (EB) を評価した。

硬化性

100 cc ビーカーに、該ビーカーの上端縁部まで組成物を充填し、 5°C 、24 時間養生後の硬化状態を指圧法で評価した。

【0066】評価基準は、内部まで完全に硬化している場合を

粘性

100 cc ビーカーに組成物を充填し、 23°C 、24 時間養生後の表面のタック（粘性）を指触により評価した。評価基準は、粘性がなく良好な場合をその結果を下記表-1に示す。

【0067】

【表 1】

表-1

	重合体 (部数)	ヘキサメチルジシラザン (部数)	引張り物性		硬化性	残留タック
			MSD(Kg/cm ²)	EB(%)		
実施例1	製造例1 100	3	1.5	410	○	○
実施例2	製造例2 100	3	1.7	430	○	○
実施例3	製造例3 100	3	1.6	450	○	○
比較例1	製造例1 100	0	2.3	230	○—○	○
比較例2	製造例2 100	0	2.6	235	○—○	○
比較例3	製造例3 100	0	2.4	220	○—○	○

【0068】表-1の結果から明らかなように、本発明の硬化性組成物は、シリコン化合物(B)成分として上記特定の化合物を用いることにより、該化合物を含有しない従来の硬化性組成物に比べて、適当な硬化速度を維持させながら、引張り物性の改善(高伸び化)及び残留タックの改善(低粘着性)が達成されたということが分かる。

【0069】

【発明の効果】本発明の新規硬化性組成物によれば、適当な硬化速度を維持させながら、引張り物性の改善(高伸び化)及び残留タックの改善(低粘着性)が達成されるので、弾性シーラントとして特に有用であり、建造物、船舶、自動車、道路などの密封剤、各種基質への密封組成物及び接着組成物、粘着剤、塗料、塗膜防水剤、食品包装材料、注型ゴム材料、型取り材料及び発泡材料として有用である。

【手続補正書】

【提出日】平成7年8月2日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

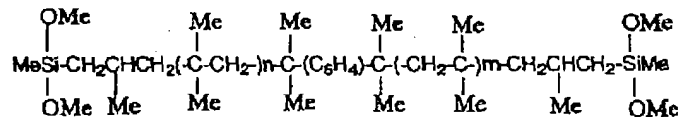
【補正対象項目名】0064

【補正方法】変更

【補正内容】

【0064】

【化11】



実施例1～3

飽和炭化水素系重合体(A)成分として製造例1～3で得られた各種ポリマー100部に対して、ヘキサメチルジシラザン3部、膠質炭酸カルシウム(白石工業(株)製、商品名ビスコライト-R)120部、可塑剤としてプロセスオイルPS-32(出光興産(株)製)90部、老化防止剤2部、二酸化チタン(石原産業(株)

製、商品名R-820)4部、架橋剤として硫酸水素ナトリウム5部を添加し、三本ペイントロールでよく混練した後、オクチル三錫3部、ラウリルアミン0.5部を添加し、均一に混練して、硬化性組成物を得た。

比較例1～3

ヘキサメチルジシラザンを添加しない以外は、上記実施例1～3と同様にして硬化性組成物を得た。

フロントページの続き

7/18

B
D

C08K 5/54

KCD

C08L 83/10

LRM